

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12523

(P2002-12523A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl.<sup>1</sup>

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

キーワード(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-193176(P2000-193176)

(22) 出願日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 大橋 幸浩

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 宮部 創

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

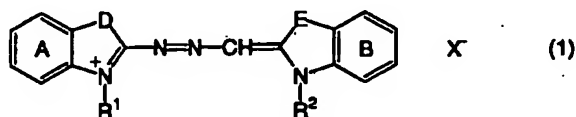
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57) 【要約】

【化1】

【解決手段】 直接染料(1)を含有する染毛剤組成物。



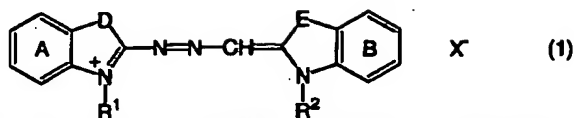
〔環A及びBは置換基を有してもよく、また更に他の芳香族環が縮環してもよいベンゼン環を示し、D及びEは基NR<sup>3</sup> (R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基) 又はS原子を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基を示し、X<sup>-</sup>はア

ニオンを示す]

【効果】 毛髪の色力が高くて高く、経日による色落ちが少なく、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直接染料として次の一般式(1)



〔式中、環A及びBは、置換基を有してもよく、また更に他の芳香族環が縮環してもよいベンゼン環を示し、D及びEは、基NR<sup>3</sup>（R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキル基を示す）又は硫黄原子を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基を示し、X<sup>-</sup>は、アニオンを示す。〕で表される化合物を含有する染毛剤組成物。

【請求項2】 更に酸化剤を含有する請求項1記載の染毛剤組成物。

【請求項3】 更に酸化染料を含有する請求項1又は2記載の染毛剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染色力が極めて高く、毛髪に対し極めて鮮明な帯緑黄から黄にかけての色を強く付与することができ、経日による色落ちも少なく、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない染毛剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】染毛剤は、使用される染料やメラニンの脱色作用の有無などにより分類されるが、代表的な例としては、アルカリ剤、酸化染料、及びニトロ染料等の直接染料を含有する第一剤と、酸化剤を含有する第二剤からなる2剤式の永久染毛剤、並びに、有機酸又はアルカリ剤と、酸性染料、塩基性染料、ニトロ染料等の直接染料を含有する1剤式の半永久染毛剤が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の永久染毛剤は、酸化染料の色調があまり鮮やかでなく、一般に直接染料として用いられる鮮やかなニトロ染料は、染毛直後は鮮やかではあるものの、経日での色落ち

【化1】

が著しく、すぐに色がくすんでしまうことが欠点であった（特開平6-271435号公報）。

【0004】また、最近直接染料として、カチオン基が共役系に含まれる構造のいわゆるカチオン染料を含有する染毛剤に関する報告があるが（特表平8-507545号公報、特表平8-501322号公報、特表平10-502946号公報、特開平10-194942号公報等）、これらは、染毛時に酸化剤として一般的に使用される過酸化水素と混合すると分解してしまい、所期の染毛効果が得られなかったり、永久染毛剤の必須成分であるアルカリ剤及び還元剤に対して不安定であるという欠点を有していることがわかった。

【0005】従って本発明は、毛髪の染色力が高く、経日による色落ちが少なく、かつ保存安定性に優れ、保存による剤の色調変化が少ない染毛剤組成物を提供することを目的とする。

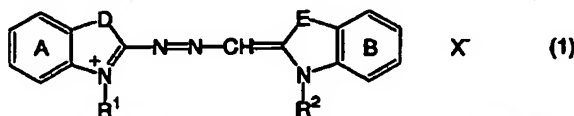
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、繊維材料、紙、皮革を染色並びに捺染するためのカチオン染料として知られているベーシックイエロー24に代表される下記化合物を染毛剤に適用すれば、染毛時に染料が分解することなく、毛髪に対し極めて鮮明な帯緑黄から黄にかけての色を強く付与することができ、優れた耐光性、耐洗淨性、耐汗性、耐摩擦性、耐熱性を示し、かつ組成物中で安定に存在し、製造直後と保存後の色調変化が少ないことを見出した。

【0007】すなわち本発明は、直接染料として次の一般式(1)

【0008】

【化2】



【0009】〔式中、環A及びBは、置換基を有してもよく、また更に他の芳香族環が縮環してもよいベンゼン環を示し、D及びEは、基NR<sup>3</sup>（R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキル基を示す）又は硫黄原子を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基を示し、X<sup>-</sup>は、アニオンを示す。〕で表される化合物を含有する染毛剤組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、環A及びB

が有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

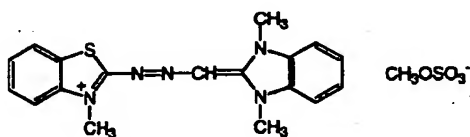
【0011】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表される炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0012】一般式(1)において、X<sup>-</sup>で表されるアニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、トリクロロ亜鉛酸イオン、テトラクロロ亜鉛酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、硫酸メチルイオン、リン酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン等が挙げられる。

【0013】本発明で用いられる直接染料(1)の具体例としては、次のベースックイエロー24が挙げられる。

【0014】

【化3】



【0015】直接染料(1)は、1種以上を使用することができ、またその他の直接染料を併せて使用することもできる。特に、赤系色及び青系色の染料との組合せにより、毛髪を深みのある光沢に優れた濃茶色又は黒色に染色することができる。

【0016】直接染料(1)以外の直接染料としては、例えばベースックブルー7 (C.I. 42595)、ベースックブルー26 (C.I. 44045)、ベースックブルー99 (C.I. 56059)、ベースックバイオレット10 (C.I. 45170)、ベースックバイオレット14 (C.I. 42515)、ベースックブラウン16 (C.I. 12250)、ベースックブラウン17 (C.I. 12251)、ベースックレッド2 (C.I. 50240)、ベースックレッド22 (C.I. 11055)、ベースックレッド76 (C.I. 12245)、ベースックレッド118 (C.I. 12251:1)、ベースックイエロー57 (C.I. 12719)；特公昭58-2204号公報、特開平9-118832号公報、特表平8-501322号公報、特表平8-507545号公報等に記載されている塩基性染料などが挙げられる。

【0017】直接染料(1)の配合量は、全組成(2剤式又は3剤式の場合は各剤の混合後。以下同じ。)中に0.01~20重量%が好ましく、更に0.05~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。また他の直接染料を併用する場合には、直接染料(1)と合計したときの配合量が0.05~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。

【0018】本発明の染毛剤組成物のpHは、6~11とするのが好ましく、特に8~11とするのが好ましい。pHを調整するためのアルカリ剤としては、通常用いられるもの、例えばアンモニア、有機アミン又はその塩が挙げられる。アルカリ剤の配合量は、全組成中に0.01~20重量%が好ましく、更に0.1~10重量%、特に0.5~5重量%が好ましい。

【0019】本発明の染毛剤組成物には酸化剤を配合することもでき、この場合、毛髪の脱色を同時に行うことができるため、より鮮やかな染毛が可能となる。酸化剤としては通常用いられるもの、例えば過酸化水素、過硫

酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸塩、過炭酸ナトリウム等の過炭酸塩、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩等が挙げられるが、特に過酸化水素が好ましい。酸化剤の配合量は、全組成中に0.5~10重量%、特に1~8重量%が好ましい。

【0020】また本発明の染毛剤組成物には、更に酸化染料を配合することもでき、この場合、酸化染料だけでは得難い極めて鮮明な強い染色が可能となる。この場合の酸化剤としては、上記のものが用いられ、特に過酸化水素が好ましい。またこれらに代えてラッカーゼ等の酸化酵素を用いることもできる。酸化染料としては、通常酸化型染毛剤に用いられる公知の顔色物質及びカップリング物質を用いることができる。

【0021】顔色物質としては、例えばp-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、N-メチル-p-フェニレンジアミン、クロル-p-フェニレンジアミン、2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、メトキシ-p-フェニレンジアミン、2,6-ジクロル-p-フェニレンジアミン、2-クロル-6-メチル-p-フェニレンジアミン、6-メトキシ-3-メチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノアニソール、N-(2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-2-メトキシエチル-p-フェニレンジアミン等の1種又は数種のNH<sub>2</sub>-基、NHR-基又はNHR<sub>2</sub>-基(Rは炭素数1~4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基)を有するp-フェニレンジアミン類；2,5-ジアミノピリジン誘導体、4,5-ジアミノピラゾール誘導体；p-アミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2,6-ジメチル-4-アミノフェノール、3,5-ジメチル-4-アミノフェノール、2,3-ジメチル-4-アミノフェノール、2,5-ジメチル-4-アミノフェノール等のp-アミノフェノール類、o-アミノフェノール類、o-フェニレンジアミン類、4,4'-ジアミノフェニルアミン、ヒドロキシプロピルビス(N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン)等、及びその塩が挙げられる。

【0022】また、カップリング物質としては、例えば1-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2-メチルフェノール、5-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール、2,4-ジアミノアニソール、m-トルイレンジアミン、レゾルシン、m-フェニレンジアミン、m-アミノフェノール、4-クロルレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、2,6-ジアミノピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、2,4,6-

トリアミノピリミジン、2-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2,6-ジヒドロキシピリミジン、4,6-ジアミノ-2-ヒドロキシピリミジン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン等、及びその塩が挙げられる。

【0023】これらの顔色物質及びカップリング物質は、それぞれ1種以上を使用することができ、その配合量は、全組成中に0.01～20重量%、特に0.5～10重量%が好ましい。

【0024】本発明の染毛剤組成物には、更にインドール類、インドリン類に代表される自動酸化型染料、ニトロ染料、分散染料等の公知の直接染料を加えることもできる。

【0025】また本発明の染毛剤組成物にアニオン基剤(アニオン性活性剤、アニオン性ポリマー、脂肪酸など)を加える場合には、「アニオン基剤のイオン活量濃度/カチオン性直接染料(1)のイオン活量濃度 $\leq 8$ 」となるようにすることが好ましい。ここで、イオン活量濃度とは、「モル濃度 $\times$ イオン価数」を意味する。

【0026】本発明の染毛剤組成物に、ポリオール類又はポリオールアルキルエーテル類、カチオン性又は両性ポリマー類、シリコン類を加えると均一な染毛が得られるとともに、毛髪の化粧効果を改善することができ好ましい。

【0027】本発明の染毛剤組成物には、上記成分のほかに通常化粧品原料として用いられる他の成分を加えることができる。このような任意成分としては、炭化水素

類、動植物油脂、高級脂肪酸類、有機溶剤、浸透促進剤、カチオン性界面活性剤、天然又は合成の高分子、高級アルコール類、エーテル類、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、蛋白誘導体、アミノ酸類、防腐剤、キレート剤、安定化剤、酸化防止剤、植物性抽出物、生薬抽出物、ビタミン類、色素、香料、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0028】本発明の染毛剤組成物は、通常の方法に従って製造することができ、1剤式、アルカリ剤を含有する組成物と酸化剤を含有する組成物からなる2剤式、あるいはこれに過硫酸塩等の粉末状の酸化剤を加えた3剤式の形態とすることができる。2剤式又は3剤式の場合、直接染料(1)は、上記組成物のどちらか一方、あるいは両方に配合することができる。本発明の染毛剤組成物は、1剤式の場合は直接毛髪に塗布することにより使用され、2剤式又は3剤式の場合は染毛時にこれらを混合し毛髪に塗布することにより使用される。

【0029】またその形態は特に限定されず、例えば、粉末状、透明液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、エアゾール、エアゾールフォーム状等とすることができる。粘度は、毛髪に適用する段階で、2000～10000mPa $\cdot$ sが好ましい。

【0030】

【実施例】実施例1～5

常法に従い、表1に示す染毛剤を調製した。

【0031】

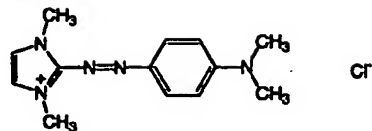
【表1】

(重量%)	実施例				
	1	2	3	4	5
染料【ベシックイエロー24】	0.2	0.5	0.15	0.1	0.2
染料【赤色染料A】			0.15	0.1	0.05
染料【ベシックブルー7】			0.1	0.1	
エタノール		5		5	5
プロピレングリコール			5		5
ジエチレングリコールモノエチルエーテル		10			
グアーガム	1				
ヒドロキシプロピルグアーガム		1	1	1	1
ガフクアット734 (アイエスピー・ジャパン社製)	1		1		
カチナールLC100 (東邦化学工業社製)		1			1
ポリエーテル変性シリコンKF8005 (信越化学工業社製)					0.4
アモジメチコンSM8702C (東レ・ダウコーニング・シリコン社製)				1.5	
モノエタノールアミン	0.1				
リン酸	pH9に調整する量				
香料	適量				
水	バランス				

【0032】

【化4】

赤色染料A



## 【0033】実施例6～9

常法に従い、表2に示す染毛剤を調製した。

## 【0034】

## 【表2】

	(重量%)	実施例			
		6	7	8	9
第1例	染料 (ベースックイエロ-24)	0.2	0.1	0.15	0.2
	染料 (赤色染料A)		0.1		0.05
	染料 (ベースックブル-80)		0.3		
	28重量%アンモニア水	5			
	モノエタノールアミン	2			
	プロピレングリコール	8			
	ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル	24			
	ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル	20			
	マーコート280 (カルゴン社製, 35重量%水溶液)	8			
	ポリマーJR400 (ユニオン・カーバイド社製)		0.5		0.5
	アモジメチコンSM5702C (東レ・ダウコーニング・シリコン社製)			2	
	ポリエーテル変性シリコンKF6006 (信越化学工業社製)				0.3
	エデト酸四ナトリウム	0.1			
	香料	適量			
	塩化アンモニウム	pH10に調整する量			
	水	バランス			
第2例	35重量%過酸化水素水	17.1			
	メチルバラベン	0.1			
	リン酸	pH3.5に調整する量			
	水	バランス			

## 【0035】実施例10～12

常法に従い、表3に示す染毛剤を調製した。

## 【0036】

## 【表3】

(重量%)		実施例		
		10	11	12
第1 剤	トルエン-2,5-ジアミン	1.9	1	
	パラアミノフェノール			1
	レゾルシン	2		
	パラアミノオルトクレゾール			1.1
	2,4-ジアミノフェノキシエタノール		1.97	
	染料 (ベーシックイエロー-24)	0.05	0.15	0.1
	28重量%アンモニア水	6		
	モノエタノールアミン	2		
	プロピレングリコール	8		
	ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル	24		
	ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル	20		
	マーコート280 (カルゴン社製, 35重量%水溶液)	8		
	ポリマー-JR400 (ユニオン・カーバイド社製)		0.5	
	アモジメチコーンSM9702C (東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)			2
	亜硫酸ナトリウム	0.05		
	アスコルビン酸	0.5		
	エデト酸四ナトリウム	0.1		
	香料	適量		
	塩化アンモニウム	pH10に調整する量		
	水	バランス		
第2 剤	35重量%過酸化水素水	17.1		
	メチルバラベン	0.1		
	リン酸	pH3.6に調整する量		
	水	バランス		

### 【0037】実施例13

常法に従い、以下の染毛剤を調製した。

(第1剤)	(重量%)
パラアミノフェノール	1
パラアミノオルトクレゾール	1.1
ベーシックイエロー-24	0.1
28重量%アンモニア水	5
モノエタノールアミン	2
セタノール	8.5
ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル	3

### (第2剤)

35重量%過酸化水素水
メチルバラベン
リン酸
水

### 【0039】

【発明の効果】本発明の染毛剤組成物は、毛髪の色力  
が極めて高く、優れた耐光性、耐洗浄性、耐汗性、耐摩

ポリオキシエチレン(2)セチルエーテル	3.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2
流動パラフィン	0.5
亜硫酸ナトリウム	0.05
アスコルビン酸	0.5
エデト酸四ナトリウム	0.1
香料	適量
塩化アンモニウム	pH10に調整する量
水	バランス

### 【0038】

(重量%)
17.1
0.1
pH3.5に調整する量
バランス

擦性、耐熱性を示し、かつ保存した場合でも剤の色調変  
化が少ない。

フロントページの続き

(72)発明者 松永 賢一

東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会  
社研究所内

(72)発明者 十時 信太郎

東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会  
社研究所内

(72)発明者 斉藤 芳紀

東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会  
社研究所内

F ターム(参考) 4C083 AB012 AB082 AB332 AB352

AB412 AC022 AC102 AC122

AC172 AC182 AC482 AC532

AC542 AC552 AC692 AC851

AC852 AD092 AD132 AD162

AD352 AD642 CC36 DD23

EE06 EE07 EE26